

# PRODUCTION OF FLUORINE-CONTAINING POLYBENZOXAZOLE AND ITS USE

**Patent number:** JP11181094  
**Publication date:** 1999-07-06  
**Inventor:** WATANABE TAKESHI; SAITO HIDENORI  
**Applicant:** SUMITOMO BAKELITE CO LTD  
**Classification:**  
 - **International:** C08G73/22; H01L21/312; H01L21/768  
 - **European:**  
**Application number:** JP19970355445 19971224  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP11181094

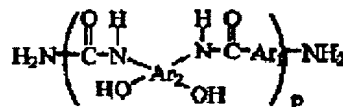
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject high-molecular weight polymer excellent in heat resistance and electrical properties and useful for e.g.

intersemiconductor layer insulation films, by reaction of a polyhydroxyamide with a specific amount of an active ester to effect molecular weight raising followed by dehydrocyclization.

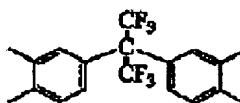
**SOLUTION:** This polymer of formula IV ((m) and (n) are such that  $0 \leq (n) \leq 0.5$  and  $(m+n) = 1$ ) is obtained by reaction of (A) a bis(aminophenol) compound such as 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane with (B) a compound of formula I (R is a monovalent organic group; Ar<sub>1</sub> is tetrafluoro-1,4-phenylene or the like) to form a compound of formula II (Ar<sub>2</sub> is a group of formula III; (p) is 1-100) which is then reacted with an active ester such as 4,4'-bis [(benzotriazol-1-yl)oxy] carbonyl)diphenyl ether at 0.05-0.5 mol based on the component A to produce a high-molecular weight polyhydroxyamide which, in turn, is subjected to dehydrocyclization.



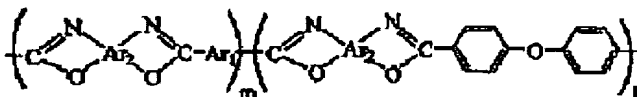
I



II



III



IV

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 73/22

C 0 8 G 73/22

H 0 1 L 21/312

H 0 1 L 21/312

A

21/768

21/90

S

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-355445

(22) 出願日

平成9年(1997)12月24日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 渡邊 毅

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 斎藤 英紀

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

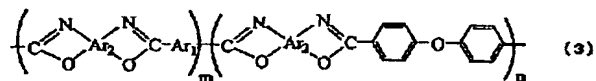
(54) 【発明の名称】 含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造方法及びその用途

(57) 【要約】

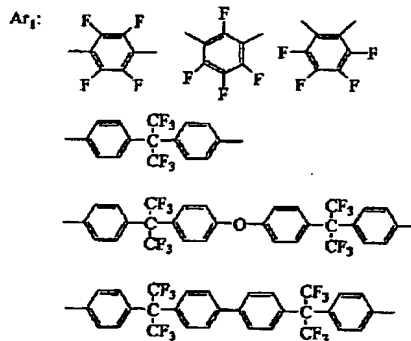
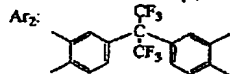
【課題】 引っ張り強度、曲げ強度、衝撃強さ、耐熱性、電気特性に優れる高分子量のポリベンゾオキサゾール樹脂の製造方法及びこれを用いた多層配線用層間絶縁膜を提供する。

【解決手段】 ビス(アミノフェノール)化合物と、ジカルボン酸ジエステルとの反応によって得られるアミン末端のポリヒドロキシアミドに、活性エステルをビス(アミノフェノール)化合物に対して0.05~0.5モル量反応させてなるポリヒドロキシアミドを、脱水閉環反応させることを特徴とする一般式(3)で示される含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造方法。

【化3】



(0.05 ≤ n ≤ 0.5, m+n=1)

(式中Ar<sub>1</sub>はのいずれかを表し、Ar<sub>1</sub>は

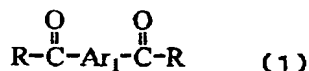
を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビス(アミノフェノール)化合物と、一般式(1)で示されるジカルボン酸ジエステルとの反応によって得られる一般式(2)で示されるアミン末端のポリヒドロキシアミドに、活性エステルをビス(アミノ

フェノール)化合物に対して0.05~0.5モル量反応させてなるポリヒドロキシアミドを、脱水閉環反応させることを特徴とする一般式(3)で示される含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造方法。

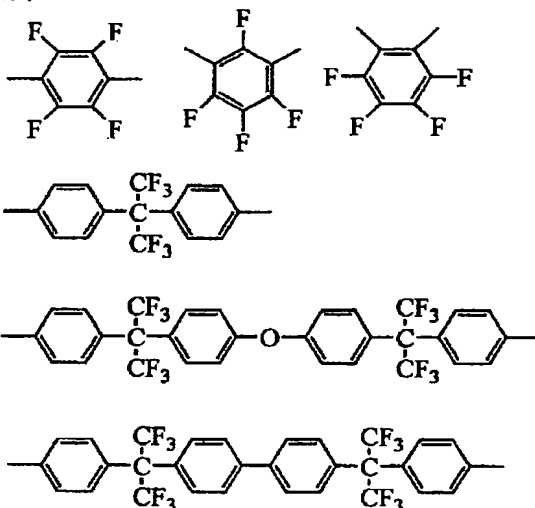
## 【化1】



(式中、Rは1価の有機基を示し、

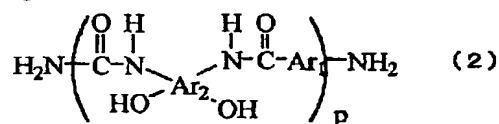
Ar<sub>1</sub>は、

Ar<sub>1</sub>:



のいずれかを表す。)

## 【化2】

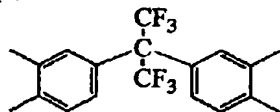


(pは1~100の整数。

Ar<sub>1</sub>は、前記と同じである。

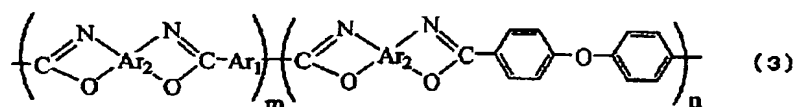
Ar<sub>2</sub>は

Ar<sub>2</sub>:



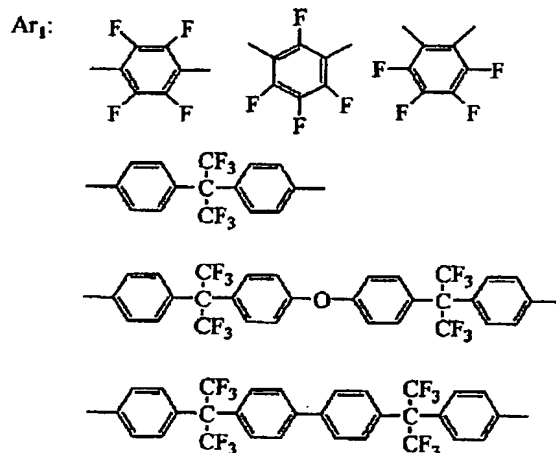
を表す。)

## 【化3】

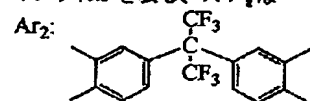


(0.05 ≤ n ≤ 0.5, m+n=1)

(式中Ar<sub>1</sub>は



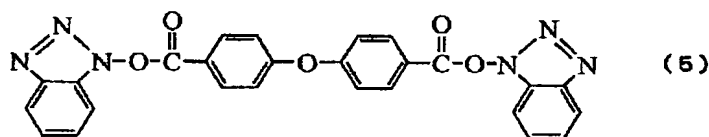
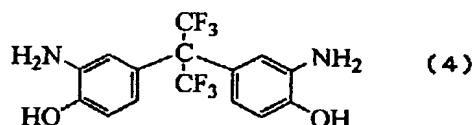
のいずれかを表し、Ar<sub>2</sub>は



を表す。)

【請求項2】 ビス(アミノフェノール)化合物が、一般式(4)で示される(2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンである、請求項1記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造方法。

【化4】



【請求項4】 請求項1、2又は3記載の製造方法により得られる含フッ素ポリベンゾオキサゾールからなる半導体の多層配線用層間絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造方法およびそれからなる半導体の多層配線用層間絶縁膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 化学気相成長法などで形成した二酸化シリコンを用いた無機絶縁膜と比べて高い平坦性を有する

【請求項3】 活性エステルが、一般式(5)で示されるジカルボン酸エステルである、請求項1記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造方法。

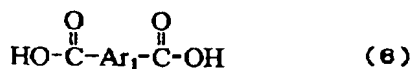
【化5】

有機絶縁膜が、多層配線構造を有する半導体素子の配線間の層間絶縁膜として盛んに研究されている。優れた耐熱性と電気特性を有するポリベンゾオキサゾール樹脂もその一つである。ポリベンゾオキサゾール樹脂は一般にビス(アミノフェノール)化合物とジカルボン酸ジハライドあるいはジカルボン酸ジエステルの反応により得られるポリヒドロキシアミドを脱水閉環反応させて得られる。得られるポリマーの分子量はビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸ジハライドあるいはジカルボン酸ジエステルの仕込み比で制御されるのが一般的であるが、反応性の低い性分を用いた場合それでは高分子量の

ポリマーが得られない。例えば(6)で示される酸成分と

【0003】

【化6】



【0004】1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを適当な条件で反応させることにより活性エステルを合成し、それとビス(アミノフェノール)化合物を有機溶媒中、適当な温度、好ましくは50~100℃の条件で反応させることにより含フッ素ポリヒドロキシアミドを合成できる。活性エステルを合成する方法の他に酸クロライドを経由する方法も考えられるが、電子材料向けの用途では不良の原因となる塩素イオン不純物を取り除きにくいという問題点があり活性エステルを経由する方法が好ましい。しかし上記の方法では高分子量のポリマーが得られない。高分子量のポリマーが得られないと引っ張り強度、曲げ強度、衝撃強さなどの機械特性が悪くなり、従来ポリベンゾオキサゾール樹脂が有する優れた耐熱性、電気特性が活かされないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決し、耐熱性とともな電気特性に優れた半導体層間絶縁膜用樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

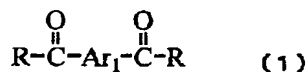
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来反応性が低く高分子量のポリマーが得られなかったポリベンゾオキサゾールを高分子量化し、かつ優れた性質を維持するようなポリマーの開発に努力した結果、本発明をなすに至った。

【0007】すなわち、本発明は、ビス(アミノフェノール)化合物と、一般式(1)で示されるジカルボン酸ジエステルとの反応によって得られる一般式(2)で示されるアミン末端のポリヒドロキシアミドに、活性エステルをビス(アミノフェノール)化合物に対して0.05~0.5モル量反応させてなるポリヒドロキシアミドを、脱水閉環反応させることを特徴とする一般式(3)で示される含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造方法であり、

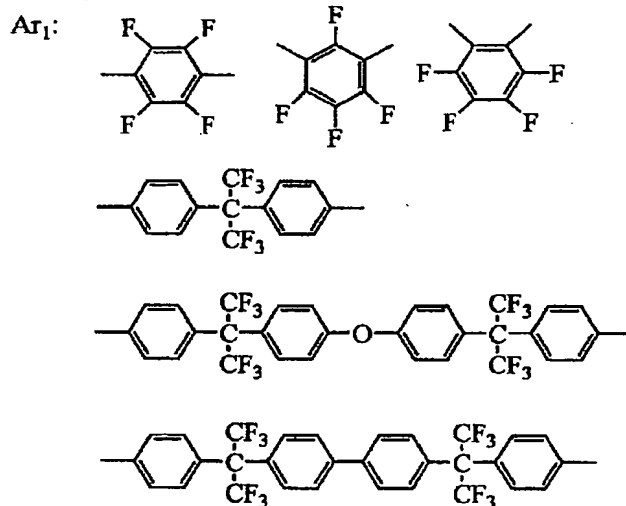
【0008】

【化1】



(式中、Rは1価の有機基を示し、

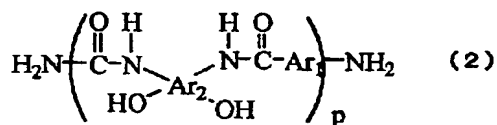
Ar<sub>1</sub>は、



のいずれかを表す。)

【0009】

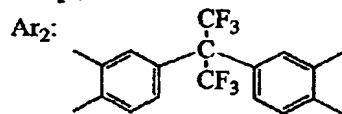
【化2】



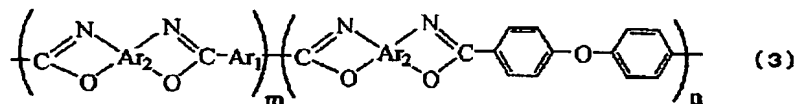
【0010】

【化3】

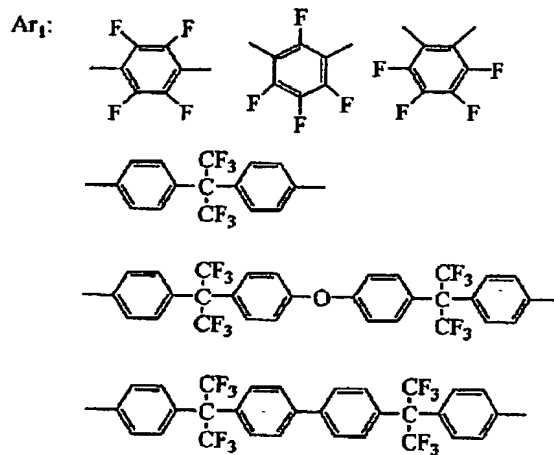
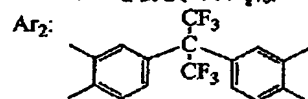
(pは1~100の整数。

Ar<sub>1</sub>は、前記と同じである。Ar<sub>2</sub>は

を表す。)



(0.05 ≤ n ≤ 0.5, m+n=1)

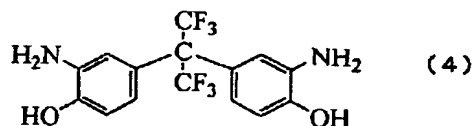
(式中Ar<sub>1</sub>はのいずれかを表し、Ar<sub>2</sub>は

を表す。)

【0011】また、ビス(アミノフェノール)化合物が、一般式(4)で示される(2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンである前記の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造方法であり、

【0012】

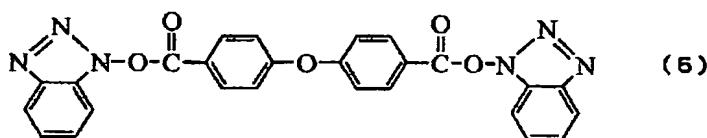
【化4】



【0013】また、活性エステルが、一般式(5)で示されるジカルボン酸ジエステルである前記の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造方法であり、

【0014】

【化5】



【0015】また、前記の製造方法により得られる含フッ素ポリベンゾオキサゾールからなる半導体の多層配線用層間絶縁膜である。

【0016】

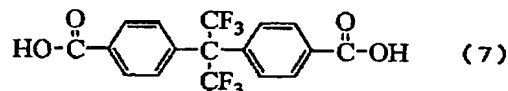
【発明の実施の形態】本発明において、一般式(3)で表される含フッ素ポリベンゾオキサゾール樹脂は、ビス(アミノフェノール)化合物と、ジカルボン酸ジエステルとの反応によって得られる一般式(2)で示されるアミン末端のポリヒドロキシアミドに、活性エステルをビス(アミノフェノール)化合物に対して0.05~0.5モル量反応させてなるポリヒドロキシアミドを、脱水閉環反応させることにより製造される。

【0017】一般式(1)で示されるジカルボン酸ジエステルとしては相当する公知の化合物すべてが使用できるが、2-フルオロイソフタル酸、4-フルオロイソフ

タル酸、5-フルオロイソフタル酸、3-フルオロフタル酸、4-フルオロフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、2,4,5,6-テトラフルオロイソフタル酸、3,4,5,6-テトラフルオロフタル酸、2,3,5,6-テトラフルオロテレフタル酸、および化学式(7)(8)(9)で表されるジカルボン酸から得られるジカルボン酸ジエステルが使用できる。

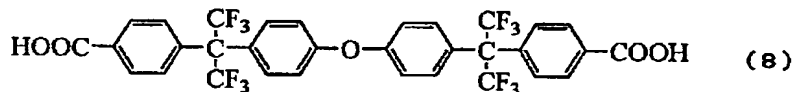
【0018】

【化7】



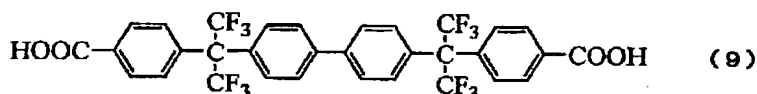
【0019】

【化8】



【0020】

【化9】



【0021】ビス(アミノフェノール)化合物の例としては、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが使えるが、特に2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが好ましい。

【0022】本発明では、得られたポリヒドロキシアミドの溶液に化学式(4)で示されるジカルボン酸ジエステルの活性エステルを適量添加し反応させることにより高分子量のポリヒドロキシアミドを得ることに成功した。それをさらに脱水閉環させることによりポリベンゾオキサゾール樹脂を製造することができる。この方法を用いると高分子量のポリマーが得られるだけでなく、少量の添加量で効果を発揮できるため耐熱性、電気特性などの物性をほとんど低下させることもない。

【0023】本発明で用いる、活性エステルは、4,4'-ジカルボキシルジフェニルエーテルと1-ヒドロキシベンゾトリアゾールから得られる一般式(5)で示される活性エステルの他に、3,3'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3,4'-ジカルボキシルジフェ

ニルエーテルと1-ヒドロキシベンゾトリアゾールから得られる活性エステルも使用できる。ただし、この方法を用いることができる活性エステルは単離できる活性エステルであれば何を用いても可能であると考えられる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

4,4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル2.58gと1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(以下HBTと略記する)をN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略記する。)24.8gに溶かしながらジシクロヘキシルカルボジイミド(以下DCCと略記する。)溶液(DCC4.12gをNMP4.7gに溶かしたもの)を0~5℃で滴下した後、室温にもどし24時間攪拌する。反応液を濾過することにより生成したジシクロヘキシルカルボジウレア(以下DCUと略記する)を取り除き、濾液を30mlの水に投入し活性エステルの沈殿を得た。これを60mlのイソプロピルアルコール(以下IPAと略記する)60mlを使って洗浄し、40℃で72時間乾燥させることにより白色粉末の活性エステルを得た。

【0025】次に5-フルオロイソフタル酸1.84gとHBT2.70gをNMP56.6gに溶かしながらDCC溶液(DCC4.12gをNMP4.7gに溶か

したもの)を0~5℃で滴下した後、室温にもどし24時間攪拌する。この反応液に2、2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(以下BisAPAFと略記する。)4.07gをNMP 6.95gを使って添加し75℃で24時間反応させた。さらに前述の活性エステルを0.98g添加し、窒素雰囲気下75℃で攪拌しながら24時間反応させた。反応液を濾過することにより生成したDCUを取り除き、濾液を水182ml/IPA45.5mlの混合溶媒中に投入し、ポリヒドロキシアミド樹脂の沈殿を得た。乾燥後GPC(ポリスチレン換算)により分子量を測定したところ重量平均分子量で2万1千であった。このポリヒドロキシアミド樹脂をNMPに溶かし濃度30wt%の溶液になるように調製した。得られた溶液をスピナーを用いて回転数1000rpmでウェハー上に塗布し、120℃で10分、150℃で1時間、275~350℃で3時間オープンを用いて乾燥させた。この乾燥により加熱脱水閉環し、黄褐色透明の強靱なフィルムを得た。熱重量分析(空气中、昇温速度10℃/分)により熱分解開始温度を測定したところ約420℃であった。またフィルムの誘電率は1MHzで2.8であった。

#### 【0026】実施例2

ジカルボン酸として実施例1の5-フルオロイソフタル酸の代わりに2、4、5、6-テトラフルオロイソフタル酸2.38gを用いて、実施例1と同様の方法でポリヒドロキシアミド樹脂を得た。得られたポリマーの分子量(ポリスチレン換算)は重量平均分子量で2万であった。実施例2と同様の方法で強靱な黄褐色透明のフィルムを得た。熱重量分析(空气中、昇温速度10℃/分)により熱分解開始温度を測定したところ約408℃であった。またフィルムの誘電率は1MHzで2.7であった。

#### 【0027】実施例3

ジカルボン酸として実施例1の5-フルオロイソフタル酸の代わりに2、2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン3.92gを用いて、実施例1

と同様の方法でポリヒドロキシアミド樹脂を得た。得られたポリマーの分子量(ポリスチレン換算)は重量平均分子量で2万9千であった。実施例2と同様の方法で強靱な褐色透明のフィルムを得た。熱重量分析(空气中、昇温速度10℃/分)により熱分解開始温度を測定したところ約400℃であった。またフィルムの誘電率は1MHzで2.5であった。

#### 【0028】比較例1

ジカルボン酸として2、2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン3.92gとHBT2.70gをNMP56.6gに溶かしながらDCC溶液(DCC4.12gをNMP4.7gに溶かしたもの)を0~5℃で滴下した後、室温にもどし24時間攪拌する。この反応液にBisAPAF4.07gをNMP 6.95gを使って添加し窒素雰囲気下75℃で24時間反応させる。反応液を濾過することにより生成したDCUを取り除き、濾液を水182ml/IPA45.5mlの混合溶媒中に投入し、ポリヒドロキシアミド樹脂の沈殿を得た。乾燥後GPC(ポリスチレン換算)により分子量を測定したところ重量平均分子量で7千に過ぎなかった。このポリヒドロキシアミド樹脂をNMPに溶かし濃度30wt%の溶液になるように調製した。得られた溶液をスピナーを用いて回転数1000rpmでウェハー上に塗布し、120℃で10分、150℃で1時間、275~350℃で3時間オープンを用いて乾燥させて、熱重量分析(空气中、昇温速度10℃/分)により熱分解開始温度を測定したところ約400℃で、誘電率は1MHzで2.5であった。これにより得られたものは褐色透明の塗膜にはなったが、非常にもろくフィルムとしては実用的でないものであった。

#### 【0029】

【発明の効果】本発明から得られるフィルムは耐熱性、機械強度、電気的特性の点で優れたものであり、従来のものでは得られなかった丈夫なフィルムを製造することのできる方法である。本発明の方法は半導体用層間絶縁膜を与える可能性を持ち、工業的価値の高いものである。